Über die Einwirkung

von

Phenyl- und Tolylhydroxylamin

auf aromatische Thionylamine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Karl Petow

aus Kiel.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1899.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0129

Einleitung.

Während die Sulfaminsäuren der Fettreihe nach den Untersuchungen von Behrend[1] leicht beim Behandeln aliphatischer, primärer und sekundärer Amine mit Schwefelsäureanhydrid oder Sulfurylchlorid entstehen, gelang es anfangs nicht, in analoger Weise aromatische Sulfaminsäuren zu erhalten. Sulfurylchlorid wirkte auf Anilin nur chlorierend ein, Schwefelsäureanhydrid gab ausschliesslich Anilinsulfonsäuren, d. h. die Sulfogruppe ersetzte nicht ein Wasserstoffatom der Amidgruppe, sondern trat in den Kern ein.

J. Wagner[2] gelang es zuerst nach einer andern Methode, durch Einwirkung von Anhydropyridinschwefelsäure auf Anilin, das Anilinsalz der Phenylsulfaminsäure zu erhalten.

Traube[3] fand später, dass bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure und Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Amine, je nach den Reaktionsbedingungen, die Sulfogruppe bald ein Wasserstoffatom im Kern, bald ein Amidwasserstoffatom der Base substituiert, dass also sowohl Anilinsulfonsäuren, als Phenylsulfaminsäuren erhalten werden konnten. Erhitzte man ein Gemisch der

[1] Ber. 15, 1610; 17, 9.
[2] Ber. 19, 1158.
[3] Ber. 23, 1653.

aromatischen Base mit Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure bis zum Beginn der Entwicklung von schwefliger Säure, so entstanden Sulfonsäuren des Anilins; gab man dagegen in kleinen Anteilen Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchende Schwefelsäure in eine kalt gehaltene Lösung von Anilin in Chloroform, Benzol oder ähnlichen Lösungsmitteln, so erhielt man Sulfaminsäure. Hieraus kann man wohl entnehmen, dass die Bildung von Phenylsulfaminsäure immer derjenigen der Sulfanilsäure bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure auf Anilin vorausgeht. Infolge der gesteigerten Temperatur, wie sie bei der Bereitung der Sulfanilsäure angewandt wird, lagert sich dann die erstere in die letztere um.

Traube[1] untersuchte diese Sulfaminsäure eingehender und stellte ihre Baryum-, Natrium- und Kalium-Salze dar, sowie die Baryum-Salze der Tolylsulfaminsäuren und der as. m-Xylylsulfaminsäure, während es ihm nicht gelang, eine dieser Säuren im freien Zustand zu erhalten.

Geraume Zeit später stellten dann C. Paal und H. Jänicke[2] aus ihren Ammoniumsalzen die freien Sulfaminsäuren her. Erstere erhielten sie durch Erhitzen von Amidosulfonsäure mit überschüssigem Anilin durch Umlagerung des zuerst gebildeten amidosulfonsauren Anilins:

$$NH_2 SO_3 H . C_6 H_5 NH_2 = C_6 H_5 NH . SO_3 . NH_4.$$

Durch Versetzen mit konzentrierter Salzsäure in mässigem Überschuss unter guter Abkühlung erhielten sie aus der konzentrierten wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes die freie Säure. In analoger Weise wurden die freien Tolyl- und α-Naphthylsulfaminsäuren erhalten.

Eine andere Darstellungsweise der aromatischen Sulf-

---

[1] Ber. 23, 1653.

[2] Ber. 28, 3160.

aminsäuren stammt von E. Bamberger und E. Hindermann[1]. Diese wiesen nach, dass durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin Phenylsulfaminsäure und Anilinsulfonsäuren entstehen, und E. von Meyer und W. Bretschneider[2] zeigten, dass die letztgenannte Säure die Orthoverbindung ist. Zu diesem Zwecke führten sie nach einem von Bahlmann[3] angegebenen Verfahren ihre Amidobenzolsulfonsäure in die Chlorbenzolsulfonsäure über und stellten aus dieser das Chlorid und das Amid dar. Letzteres zeigte den Schmelzpunkt 188° C., denjenigen des 1-Chlorbenzol-2-sulfonsäureamids.

Danach erschien es von Interesse zu sein, die Einwirkung der Thionylamine auf Phenylhydroxylamin und dessen Homologe zu untersuchen. Bei analoger Reaktion konnte auf diese Weise (unter Anwendung von Thionylanilin) zunächst das Dianilid der Schwefelsäure $SO_2(NH\,C_6H_5)_2$ entstehen, oder durch Umlagerung das Anilid der o-Sulfanilsäure:

$$C_6H_5\,NH\,.\,OH + SO:N\,.\,C_6H_5 =$$
$$C_6H_5\,.\,NH\,.\,SO_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5.$$
$$C_6H_5\,.\,NH\,.\,OH + SO:NC_6H_5 =$$
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH_2\\SO_2\end{matrix}\,.\,NH\,.\,C_6H_5.$$

Der Versuch ergab jedoch, dass die Reaktion in ganz anderer Weise verläuft. 2 Mol. Thionylamin, in Benzol gelöst, wirken in der Weise auf 4 Mol. des β-Phenyl- oder β-Tolyl-Hydroxylamins ein, dass 1 Mol. einer Azoverbindung und 2 Mol. des Aminsalzes einer aromatischen Sulfaminsäure entstehen. Lässt man z. B. Thionylamin

---

[1] Ber. 30, 654.

[2] Ber. 30, 654, Anm. 1, und W. Bretschneider, Inaug.-Diss. Rostock (Dresden) 1897.

[3] Ann. 186, 325.

auf Phenylhydroxylamin einwirken, so entstehen Azobenzol und phenylsulfaminsaures Anilin:

$$2\,C_6H_5N:SO + 4\,C_6H_5NH.OH =$$
$$2\,C_6H_5NHSO_3.NH_3C_6H_5 + C_6H_5N:NC_6H_5.$$

In ganz derselben Weise findet die Reaktion auch bei Anwendung anderer Thionylamine bezw. β substituierter Hydroxylamine statt. Nur bei Einwirkung von Thionylanilin oder Thionyl-p-toluidin auf o-Tolylhydroxylamin bildet sich o-Azoxytoluol.

Sind die aromatischen Radikale in dem Thionylamin und dem Hydroxylamin verschieden (sie mögen in dem ersteren mit R, im letzteren mit R_1 bezeichnet werden), so sind 3 Fälle möglich:

1. Es bildet sich die Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin, dann entsteht eine einfache Azoverbindung, $RN=NR$, mit gleichen Radikalen neben 2 Mol. eines gemischten sulfaminsauren Salzes, $(R.NHSO_3.NH_3R_1)$.

2. Es bildet sich die Azoverbindung durch Wechselwirkung eines Moleküls Hydroxylamin und eines Moleküls Thionylamin; in diesem Falle entsteht ein gemischter Azokörper, $R_1N=NR$, also mit zwei verschiedenen Radikalen, neben 1 Mol. eines gemischten sulfaminsauren Salzes, $R.NHSO_3NH_3R_1$, und 1 Mol. eines entsprechenden einfachen Salzes $R_1NHSO_3.NH_3R_1$. Diese beiden Salze liessen sich ihrer grossen Ähnlichkeit und leichten Veränderlichkeit wegen nicht von einander trennen.

3. Es bildet sich die Azoverbindung nur aus 2 Mol. Thionylamin, dann entsteht ebenfalls eine einfache Azoverbindung $RN=NR$, neben 2 Mol. eines einfachen sulfaminsauren Salzes, $R_1NHSO_3.NH_3R_1$.

Die ersten beiden Fälle traten häufig ein, wie die Untersuchungen ergaben, der letzte wurde dagegen nur einmal beobachtet, bei der Einwirkung von p-Tolylhydroxylamin auf m-Thionyltoluidin, wobei nur m-Azotoluol gebildet wird.

Die Bildung der Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin erfolgt fast immer dann, wenn sich die verschiedenen Radikale R und R_1 ähnlich sind; so entsteht aus p-Tolylhydroxylamin und Thionylanilin nur Azotoluol, aus o-Thionyltoluidin und m-Tolylhydroxylamin nur m-Azotoluol. Doch giebt es hiervon auch Ausnahmen, indem z. B. p-Thionyltoluidin und Phenylhydroxylamin die gemischte Azoverbindung $C_7 H_7 N : NC_6 H_5$ geben.

Sind die Radikale R und R_1 verschiedener, so entsteht immer eine gemischte Azoverbindung, so z. B. wenn man Xylyl-, Pseudocumyl- oder Naphtyl-Thionylamin auf Phenyl- oder Tolylhydroxylamin einwirken lässt. Diese gemischten Azoverbindungen sind häufig dunkelrote, das Glas wenig benetzende Flüssigkeiten, die durch Destillation mit Wasserdampf rein erhalten werden.

Den Vorgang bei dieser merkwürdigen Reaktion kann man sich bei der Bildung gemischter Azokörper so denken, dass das substituierte Hydroxylamin und das Thionylamin unter Bildung einer Hydrazoverbindung und Schwefeldioxyd auf einander einwirken:

$$R.N:SO + R_1 NH.OH = RNH.NH.R_1 + SO_2.$$

Diese Hydrazoverbindung kann dann durch ein zweites Mol. Hydroxylamin zur Azoverbindung oxydiert werden:

$$RNH.NHR_1 + R_1 NH.OH =$$
$$R.N:NR_1 + H_2O + R_1.NH_2,$$

und aus einem dritten Mol. Hydroxylamin, 1 Mol. Schwefeldioxyd und 1 Mol. des Amins $R_1 NH_2$ 1 Mol. sulfaminsaures Salz entstehen:

$$R_1 NH.OH + SO_2 + R_1 NH_2 = R_1 NH.SO_3 NH_3.R_1.$$

Das gebildete Wasser endlich würde mit 1 Mol. des Thionylamins und dem vierten Mol. des Hydroxylamins das zweite Mol. des sulfaminsauren Salzes bilden:

$$RN:SO + H_2O + R_1 NH.OH = RNH.SO_3 NH_3 R_1.$$

Bildet sich die Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin, so lässt sich der Vorgang in verschiedener Weise

auffassen. Man kann sich zunächst denken, dass entsprechend der oben angeführten Umsetzung zwischen Schwefeldioxyd und Hydroxylamin Sulfurylanilid entsteht:

$$RN.SO + R_1NH.OH = R.NHSO_2NH.R_1,$$

und dieses alsdann durch Einwirkung von 2 Mol. des Hydroxylamins unter Wasseraufnahme das sulfaminsaure Salz bildet, wobei zugleich 1 Mol. einer einfachen Azoverbindung entsteht:

$$R.NHSO_2.NH.R_1 + 2R_1NH.OH =$$
$$RNH.SO_3NH_3.R_1N:NR_1 + H_2O.$$

Das Wasser bildet ferner mit 1 Mol. Thionylamin und 1 Mol. Hydroxylamin ein zweites Mol. sulfaminsaures Salz:

$$R.N:SO + H_2O + R_1NH.OH = RNH.SO_3NH_3R_1.$$

Auch in der Weise kann der Vorgang verlaufen, dass zunächst durch Wechselwirkung von 3 Mol. Hydroxylamin mit 1 Mol. des Thionylamins 1 Mol. Amin, 1 Mol. Nitrosoverbindung und 1 Mol. des sulfaminsauren Salzes entstehen:

$$R.N:SO + 3R_1NH.OH =$$
$$R_1NH_2 + R_1.NO + R.NH.SO_3NH_3.R_1,$$

und sich durch Wechselwirkung des Amins und der Nitrosoverbindung ein Azokörper bildet:

$$R_1NH_2 + R_1NO = R_1N = NR_1 + H_2O.$$

Das Wasser vereinigt sich alsdann mit dem zweiten Mol. des Thionylamins und dem vierten des Hydroxylamins zu sulfaminsaurem Salz:

$$R.N:SO + R_1NH.OH + H_2O = R.NH.SO_3.NH_3R_1.$$

Der dritte und seltenste Fall, dass die Azoverbindung durch Wechselwirkung von 2 Mol. Thionylamin entsteht, lässt sich eigentlich am leichtesten verstehen, wenn man berücksichtigt, dass der Thionylrest SO mit 2 Mol. Hydroxylamin gerade auf sulfaminsaures Salz bildet:

$$2R.N:SO = R.N:NR + 2SO,$$
$$2SO + 4R_1NH.OH = 2R_1NHSO_3.NH_3R_1.$$

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung des Phenylhydroxylamins auf p-Thionylphenylendiamin. Es entsteht in diesem Fall eine Trisazoverbindung:

$$C_6H_5N=NC_6H_4N$$
$$\|$$
$$C_6H_5N=NC_6H_4N,$$

in guter Ausbeute. Dieselbe bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4{<}\begin{matrix}N:SO\\N:SO\end{matrix}+12\,C_6H_5NH.OH=$$
$$\begin{matrix}C_6H_5N=NC_6H_4N\\\|\\C_6H_5N=NC_6H_4N\end{matrix}+C_6H_4{<}\begin{matrix}NH.SO_3NH_3C_6H_5\\NH.SO_3NH_3C_6H_5\end{matrix}$$
$$+4\,C_6H_5NH.SO_3NH_3C_6H_5.$$

Auch die entsprechende Tolylverbindung wurde erhalten. Diese auf andere Weise wohl sehr schwer herzustellenden Azoverbindungen sind rote, ziemlich hoch schmelzende, sublimierbare und schön krystallisierbare Körper.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von β-Phenylhydroxylamin und β-Tolylhydroxylamin auf:

1. Thionylanilin.

4 g (2 Mol.) β-Phenylhydroxylamin (dargestellt nach der Methode von A. Wohl[1]) wurden in 100 g trocknem Benzol gelöst und 2,78 g (1 Mol.) Thionylanilin, in der dreifachen Menge Benzol gelöst, langsam hinzugefügt. Augenblicklich trat unter gelinder Erwärmung Gelbfärbung und Trübung der Flüssigkeit ein. Nach einigen Stunden hatte sich am Boden des Kolbens eine Krystallmasse in reichlicher Menge abgeschieden; die darüber stehende Flüssigkeit war klar und intensiv rot gefärbt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äther wiederholt gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Der so erhaltene Körper bildete kleine krystallinische Blättchen und erwies sich seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als phenylsulfaminsaures Anilin.

$$C_6H_5NH.SO_2.OH.NH_2C_6H_5.$$

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2271 g Substanz ergaben:

0,4489 g CO_2 = 0,1224 g C,

0,1159 g H_2O = 0,0129 g H.

[1] Ber. 27, 1432.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,13 %	53,91 %
H = 5,26 %.	5,67 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1549 g Substanz lieferten 13,6 ccm feuchten Stickstoff bei 13,5° C. und 761 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,53 %.	10,28 %.

Schwefelbestimmung:

I. 0,2021 g Substanz lieferten:

0,1850 g $BaSO_4$ = 0,0254 g S.

II. 0,1492 g Substanz lieferten:

0,1322 g $BaSO_4$ = 0,01816 g S.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 12,03 %.	12,57 %	12,15 %.

Diese Verbindung ist schon früher von J. Wagner[1] durch Einwirkung von Anilin auf Anhydropyridinschwefelsäure erhalten worden. Die von Wagner angegebenen Eigenschaften wurden bestätigt gefunden. Das Salz schmilzt bei 192° C., ist leicht in Wasser, jedoch unter Zersetzung löslich, ebenfalls löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Da es sich sehr leicht verändert, ist es kaum unzersetzt umzukrystallisieren; nach einiger Zeit nimmt es eine rötliche Färbung an.

Beim Verdunsten der intensiv rot gefärbten Benzollösung hinterblieb ein roter krystallinischer Körper, der aus Alkohol in grossen roten Tafeln krystalliisierte, bei 68° C. schmolz und sich als Azobenzol erwies.

Stickstoffbestimmung:

0,2414 g Substanz lieferten 31,5 ccm feuchten Stickstoff bei 10° C. und 744 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,38 %.	15,19 %.

[1] Ber. 19, 1158.

Dieselben beiden Körper, das phenylsulfaminsaure Anilin und Azobenzol, entstanden bei der Einwirkung von 1 Mol. Phenylhydroxylamin, 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Thionylanilin in Benzollösung.

In ganz ähnlicher Weise verläuft die Einwirkung von p-Tolylhydroxylamin (2 Mol.) auf Thionylanilin (1 Mol.)[1]. Hier tritt beim Zusammenbringen der genannten Substanzen in der Benzollösung ziemlich starke Erwärmung ein, und es scheidet sich nach einigen Stunden unter denselben Erscheinungen wie beim Phenylhydroxylamin ein krystallinischer Niederschlag aus, während die darüber stehende klare Benzollösung dunkelrot gefärbt ist. Der Niederschlag ergab sich nach dem Waschen mit trockenem Äther als phenylsulfaminsaures p-Toluidin:

$$C_6H_5NH.SO_2OH.NH_2C_7H_7.$$

Schwefelbestimmung:

0,1516 g Substanz ergaben:

0,1286 g $BaSO_4$ = 0,0176 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,43 %.	11,61 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2282 g Substanz ergaben 20,1 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 774 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,00 %.	9,76 %.

Das Salz bildet weisse Blättchen, die bei 236° C. unter Blaufärbung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das Anilinsalz verhalten.

Aus dem dunkelrot gefärbten Filtrat schied sich beim Verdunsten des Benzols ein Körper aus, der aus Alkohol in schönen fast 1 cm langen, orangeroten Nadeln krystallisierte und dessen Schmelzpunkt zwischen 68° und

[1] Die Tolylhydroxylamine wurden nach der von Bamberger beschriebenen Methode (Ber. 28, 1221) dargestellt.

72° C. lag. Wiederholte Analysen ergaben, dass der Körper sicher ein Azotoluol $C_7H_7N=NC_7H_7$ war.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,2294 g Substanz ergaben 26,6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 764 mm Barometerstand.

II. 0,2282 g Substanz ergaben 26,4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 771 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 13,33 %	13,65 %	13,61 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1323 g Substanz ergaben:

0,3873 g CO_2 = 0,1056 g C und

0,0772 g H_2O = 0,00858 g H.

II. 0,1281 g Substanz ergaben:

0,3745 g CO_2 = 0,1021 g C und

0,0742 g H_2O = 0,00824 g H.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 80,00 %	79,84 %	79,73 %
H = 6,66 %.	6,49 %	6,44 %.

Nun schmilzt aber p-Azotoluol bei 143° C. und bildet goldgelbe Nadeln, o-Azotoluol bei 55° C. und krystallisiert in derben dunkelroten Nadeln und m-Azotoluol bei 54° bis 55° C. und bildet orangegelbe Nadeln.

Keiner dieser Körper stimmte also nach seinem Aussehen und seinen Eigenschaften mit dem bei dieser Reaktion erhaltenen überein. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass eine gemischte Verbindung, etwa o-p-Azotoluol $o\text{-}C_7H_7.N=NC_7H_7\text{-}p$, vorlag.

Um dies zu entscheiden, reduzierte ich die Azoverbindung zu den Aminen und stellte die Natur derselben fest.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g des erhaltenen Azotoluols in Eisessig gelöst und die Lösung mit Zink und

Salzsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde dann mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen der vorher getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb ein dunkelbraunes Öl vom Aussehen des o-Toluidins. Nach längerem Stehen in einer kleinen Glasschale im Exsikkator schieden sich am Rande vereinzelte kleine Blättchen aus, was schon auf Anwesenheit von p-Toluidin hindeutete, doch blieb der bei weitem grösste Teil auch nach längerer Zeit flüssig. Um zu ermitteln, ob in dem Öl Anilin enthalten sei, wurde, entsprechend der Methode von Rosenstiehl, etwas der Base in Äther gelöst, ein gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt. Es trat alsdann keine Blaufärbung ein, sodass also Anilin nicht zugegen war. Zur Bestimmung der vorhandenen Menge von p-Toluidin wurde die ätherische Lösung der Base (nach Rosenstiehl[1]) mit einer ätherischen Oxalsäurelösung, von der 1 ccm 5 mg Toluidin entsprach, titriert. 0,4098 g der Base verbrauchten 48 ccm der Oxalsäurelösung, entsprechend 0,2400 g p-Toluidin und (aus der Differenz) 0,1698 g o-Toluidin. Ebenso verbrauchten 0,3154 g Base 37 ccm der ätherischen Oxalsäurelösung, entsprechend 0,1850 g p- und 0,1304 g o-Toluidin. p- und o-Toluidin stehen also im Verhältnis von etwa 3 : 2. Die erhaltenen oxalsauren Toluidine wurden zur Kontrole in die entsprechenden Basen übergeführt, wobei auf der einen Seite das feste p-Toluidin, auf der anderen das flüssige o-Toluidin resultierte. Beide Toluidine wurden dann noch als solche durch die charakteristischen Färbungen, die sie, in Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz von etwas Salpetersäure zeigen, identifiziert. Die erhaltene Azoverbindung bestand also aus p-Azotoluol und o-Azotoluol. Da der Schmelzpunkt sich durch mehr-

[1] Ann. de Chem. [4] 26, 249; Beilstein, Handbuch 3. Aufl. 2, 480.

maliges Umkrystallisieren kaum änderte — er blieb bei 71° C. stehen —, so ist wohl anzunehmen, dass eine gemischte Azoverbindung, $o\text{-}C_7H_7.N=NC_7H_7\text{-}p$, vorlag, der vielleicht etwas reine p-Verbindung anhaftete. Es war also teilweise Umlagerung des p-Tolylrestes in den o-Rest eingetreten.

Um den Grund dieser eigentümlichen Umlagerung womöglich zu entdecken, wurden dann noch einige Versuche angestellt, wobei die Bedingungen, unter denen das Thionylanilin und das Phenylhydroxylamin aufeinander einwirkten, wesentlich verändert wurden. Sie führten aber zu keinem Resultat; es wurde bei allen Versuchen nur p-Azoxytoluol erhalten.

So wurde z. B. das p-Tolylhydroxylamin in wasserfreiem Äther gelöst, in einer Kältemischung stark abgekühlt und eine ätherische Lösung von Thionylanilin langsam hinzugesetzt, sodass jetzt keine Erwärmung eintreten konnte. Das Gemisch wurde 10 Stunden lang in der Kältemischung gelassen; es hatte sich phenylsulfaminsaures p-Toluidin und p-Azoxytoluol gebildet. Dieselben beiden Körper erhielt ich auch bei längerem Kochen des p-Tolylhydroxylamins und des Thionylanilins in der Benzollösung.

Das so erhaltene p-Azoxytoluol krystallisierte in kleinen strohgelben Nadeln und zeigte den ihm zukommenden Schmelzpunkt 70° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

$$CH_3C_6H_4N\text{-}NC_6H_4CH_3$$
$$\vee$$
$$O$$

0,1669 g Substanz ergaben:

0,4556 g CO_2 = 0,1243 g C und

0,0899 g H_2O = 0,0099 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,34 %	74,44 %
H = 6,19 %.	5,99 %.

Die oben beschriebene gemischte Azoverbindung entsteht also nur dann, wenn man weder abkühlt noch kocht, sondern das Reaktionsgemisch sich selbst überlässt.

Bringt man das Thionylanilin in derselben Weise in Benzollösung mit o-Tolylhydroxylamin zusammen, so bildet sich einerseits phenylsulfaminsaures o-Toluidin

$$C_6H_5NH.SO_2OH.NH_2C_7H_7$$

und o-Azoxytoluol.

Das phenylsulfaminsaure Salz schmilzt bei 205° C. mit blauvioletter Farbe. Es nimmt dieselbe Farbe auch leicht beim Liegen an der Luft und bei längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen an.

Schwefelbestimmung:

0,1665 g Substanz ergaben:

0,1379 g $BaSO_4$ = 0,01894 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,43 %	11,38 %

Das o-Azoxytoluol zeigte den ihm zukommenden Schmelzpunkt 59° C. und krystallisierte in strohgelben Nadeln.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1091 g Substanz lieferten:

0,2962 g CO_2 = 0,0811 g C und

0,0638 g H_2O = 0,0071 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,33 %	74,04 %
H = 6,19 %	6,49 %

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1596 g Substanz ergaben 16,8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 764 mm Barometerstand.

II. 0,1013 g Substanz ergaben 10,9 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 746 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 12,39 %	12,27 %	12,35 %

Durch Umsetzung von 1 Mol. Thionylanilin mit 2 Mol. m-Tolylhydroxylamin bildete sich phenylsulfaminsaures m-Toluidin,

$$C_6H_5NH.SO_2OH, NH_2C_7H_7$$

und eine gemischte Azoverbindung

$$C_6H_5N=NC_7H_7.$$

Das sulfaminsaure Salz bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen bei 250° C. verkohlt, ohne zu schmelzen.

Schwefelbestimmung:

0,1565 g Substanz ergaben:

0,1291 g $BaSO_4$ = 0,01773 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,43 %	11,34 %

Diesem Salz ist wahrscheinlich das ganz ähnliche tolylsulfaminsaure m-Toluidin beigemischt (siehe den theoretischen Teil), dessen Schwefelgehalt = 10,9 % ist. Da sich die sulfaminsauren Salze nicht unverändert umkrystallisieren lassen, ist eine Trennung nicht möglich.

Bei dem Verdunsten des Benzols hinterblieb eine dunkle harzige Masse, die durch kein Lösungsmittel zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Doch gelang es, durch Destillation mit Wasserdampf einen wohlcharakterisierten Körper zu erhalten. Der dunkle Rückstand wurde zu diesem Zwecke mit angesäuertem Wasser übergossen und Wasserdampf eingeleitet. Sofort ging in verhältnismässig grosser Menge ein rotes Öl über, das im Wasser untersank und am Boden der Vorlage in kleinen roten Kügelchen sich ansammelte. Das Destillat wurde dann mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine klare, dunkelrote Flüssigkeit, deren Analyse ergab, dass eine gemischte Azoverbindung:

Benzol-azo-m-Toluol

$$C_6H_5N=NC_7H_7$$

vorlag.

Stickstoffbestimmung:

0,1412 g Substanz ergaben 17,5 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 767 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,29 %.	14,49 %.

Diese Azoverbindung benetzt, wie alle analogen Verbindungen, das Glas nur schwer und verflüchtigt sich. vorsichtig im Reagenzglas erhitzt, mit rotem Dampf unverändert; rasch erhitzt, verpufft sie schwach unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist schon von P. Jacobson[1] erhalten, nach welchem sie beim Abkühlen erstarrt und bei 18° C. schmilzt. In der That erstarrte auch die so erhaltene Verbindung beim Abkühlen und Reiben und schmolz erst wieder bei der angegebenen Temperatur.

2. Die isomeren Thionyltoluidine.

Phenylhydroxylamin bildet, in oben angegebener Weise mit p-Thionyltoluidin zusammengebracht, ein Gemisch sulfaminsaurer Salze, das bei 223° C. unter Blaufärbung schmilzt.

Schwefelbestimmung:

0,1554 g Substanz ergaben:

0,1255 g $BaSO_4$ = 0,01724 g S = 11,09 % S.

Aus dem Filtrat schied sich nach dem Verdunsten des Benzols eine Krystallmasse aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde und deren Analyse zeigte, dass die gemischte Azoverbindung:

Benzol-azo-p-Toluol

$C_6H_5N=NC_7H_7p$

vorlag.

Stickstoffbestimmung:

0,1048 g Substanz ergaben 13,3 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 742 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,29 %.	14,41 %.

[1] Ber. 28, 2548.

Das so erhaltene Benzol-azo-p-Toluol bildet glänzende, hellorangefarbene Blättchen, die bei 70°—71° C. schmelzen. G. Schultz[1] erhielt früher ein Benzol-azo-p-Toluol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzol-azo-p-Toluol in orangeroten Blättchen vom Schmelzpunkt 63° C.

p-Tolylhydroxylamin setzt sich mit p-Thionyltoluidin glatt zu p-tolylsulfaminsaurem p-Toluidin und p-Azotoluol um. Das sulfaminsaure Salz $C_7H_7NH.SO_2OH.NH_2C_7H_7$ schmilzt bei 210°—211° C.

Schwefelbestimmung:

0,1976 g Substanz ergaben:

0,1576 g $BaSO_4$ = 0,0215 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88 %.	10,88 %.

Das erhaltene p-Azotoluol krystallisierte aus Alkohol in schönen goldgelben Nadeln, die bei 143° C. schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1369 g Substanz ergaben 15,7 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 763 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,42 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1426 g Substanz ergaben:

0,4174 g CO_2 = 0,1138 g C und

0,0832 g H_2O = 0,0092 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	79,83 %
H = 6,66 %.	6,48 %.

o-Tolylhydroxylamin setzt sich mit dem p-Thionyltoluidin zu p-tolylsulafaminsaurem o-Toluidin und o-Azoxytoluol um. Das sulfaminsaure Salz schmilzt bei 228° C. unter Blaufärbung.

[1] Ber. 17, 466.

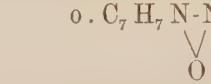
Schwefelbestimmung:

0,1238 g Substanz ergaben:

0,1001 g $BaSO_4$ = 0,01374 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88 %.	11,09 %.

Nach dem Verdunsten des Benzols blieb eine dunkelrote Flüssigkeit zurück, die nicht krystallisierte. Sie wurde deshalb mit säurehaltigem Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es ging sehr bald ein gelbrotes Öl über, das zum Teil im Kühlrohr schon fest wurde. Mit Äther ausgeschüttelt und getrocknet, blieb nach dem Verdunsten des Äthers eine gelbe etwas rötlich gefärbte Krystallmasse zurück, die aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln krystallisierte. Das o-Azoxytoluol



zeigte den ihm zukommenden Schmelzpunkt 59° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1013 g Substanz ergaben 10,9 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 746 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,39 %.	12,35 %.

m-Tolylhydroxylamin endlich bildete mit p-Thionyltoluidin p-tolylsulfaminsaures m-Toluidin und m-Azotoluol. Das sulfaminsaure Salz schmolz bei 225°—226° C. mit blauer Farbe.

Schwefelbestimmung:

0,1396 g Substanz lieferten:

0,1114 g $BaSO_4$ = 0,0153 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88 %.	10,96 %.

Das m-Azotoluol schied sich beim Verdunsten der Benzollösung direkt aus und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildete orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 54°—55° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1317 g Substanz ergaben 14,8 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 769 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,24 %.

Dann wurde weiter das Verhalten des o-Thionyltoluidins gegen Phenyl- und die Tolyl-Hydroxylamine untersucht.

Mit dem erstgenannten Hydroxylamin bildet das o-Thionyltoluidin ein Gemisch sulfaminsaurer Salze, das bei 238°—239° C. schmilzt und einen Schwefelgehalt von 11,04 % hat.

Schwefelbestimmung:

0,1218 g Substanz ergaben:

0,0979 g $BaSO_4$ = 0,01344 g S = 11,04 % S.

Nach dem Verdunsten der Benzollösung blieb wiederum eine dunkelrote Flüssigkeit zurück, die, wie oben angegeben, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Nachdem die ätherische Lösung getrocknet und der Äther verdunstet war, blieb eine leichtbewegliche klare, rubinrote Flüssigkeit zurück, die auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Die Analyse dieses Körpers ergab, dass eine gemischte Azoverbindung

Benzol-azo-o-Toluol

$C_6H_5N{=}NC_7H_7$-o

vorlag.

Stickstoffbestimmung:

0,1156 g Substanz ergaben 14,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 742 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,29 %.	14,40 %.

Auch diese Verbindung ist früher von P. Jacobson[1], und zwar nach dem Verfahren von Sandmeyer, welches

[1] Ber. 28, 2543.

in dem D. R. P. No. 52839 beschrieben ist[1], durch Kondensation von o-Toluidin und Nitrobenzol bei Gegenwart von Ätznatron erhalten worden.

Diese Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3C_6H_4NH_2 + C_6H_5NO_2 = C_6H_5N{=}NC_6H_4CH_3 + H_2O + O.$$

Durch Einwirkung von p-Tolylhydroxylamin auf o-Thionyltoluidin entsteht o-tolylsulfaminsaures p-Toluidin und p-Azotoluol. Das erstere schmilzt bei 241° C. mit blauer Farbe.

Schwefelbestimmung:

0,1468 g Substanz ergaben:

0,1143 g $BaSO_4$ = 0,0156 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88 %.	10,69 %.

Das p-Azotoluol, das nach dem Verdunsten der Benzollösung als gelbe Krystallmasse zurückblieb und aus Alkohol in schönen goldgelben Nadeln krystallisierte, hatte den ihm zukommenden Schmelzpunkt 143° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1254 g Substanz ergaben 14,6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 756 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,42 %.

o-Tolylhydroxylamin bildet mit o-Thionyltoluidin o-tolylsulfaminsaures o-Toluidin und o-Azotoluol. Das sulfaminsaure Salz schmolz bei 212° C. mit blauer Farbe.

Schwefelbestimmung:

0,1334 g Substanz ergaben:

0,1052 g $BaSO_4$ = 0,0144 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88 %.	10,83 %.

[1] Vergl. Friedländer, Fortschritte etc. 1887—1890, S. 422.

Nach dem Verdunsten des Benzols blieb eine schwarzrote dicke Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Durch Destillation mit Wasserdampf aber ging ein dunkelrotes Öl über, das zum Teil schon im Kühlrohr erstarrte. Nachdem es dann, wie oben wiederholt angegeben, weiter behandelt war, krystallisierte es aus Alkohol in derben roten Nadeln vom Schmelzpunkt 55° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1140 g Substanz ergaben 13,3 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 766 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,62 %.

Durch Einwirkung von 1 Mol. o-Thionyltoluidin auf 2 Mol. m-Tolylhydroxylamin entsteht ferner o-tolylsulfaminsaures m-Toluidin und m-Azotoluol. Ersteres schmilzt bei 208° C. mit blauer Farbe.

Schwefelbestimmung:

0,1408 g Substanz ergaben:

0,1093 g $BaSO_4$ = 0,01501 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88 %.	10,66 %.

Nach dem Verdunsten der Benzollösung schied sich das m-Azotoluol sofort aus; es krystallisierte aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 54°—55° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1326 g Substanz ergaben 15,1 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 757 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,14 %.

Endlich wurde dann auch noch das Verhalten von m-Thionyltoluidin gegen Phenyl- und die Tolylhydroxylamine untersucht.

Mit Phenylhydroxylamin bildet m-Thionyltoluidin

wiederum ein Gemisch sulfaminsaurer Salze und eine gemischte Azoverbindung, das

Benzol-azo-m-Toluol

$C_6H_5N=NC_7H_7$ m.

Das Gemisch der sulfaminsauren Salze schmilzt bei 233° C. mit blauer Farbe.

Schwefelbestimmung:

0,1225 g Substanz ergaben:

0,0990 g $BaSO_4$ = 0,0136 g S = 11,10 % S.

Das Benzol-azo-m-Toluol, das in bekannter Weise durch Destillation mit Wasserdampf rein erhalten wurde, ist ein klares, rubinrotes Öl und völlig identisch mit der durch Einwirkung von Thionylanilin auf m-Tolylhydroxylamin erhaltenen Azoverbindung.

Stickstoffbestimmung:

0,1218 g Substanz ergaben 15,1 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 743 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,29 %.	14,18 %.

Mit p-Tolylhydroxylamin setzt sich das m-Thionyltoluidin um zu p-tolylsulfaminsaurem p-Toluidin und m-Azotoluol. Das sulfaminsaure Salz schmilzt bei 235° bis 236° C. mit blauer Farbe.

Schwefelbestimmung:

0,1574 g Substanz ergaben:

0,1273 g $BaSO_4$ = 0,01749 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88 %.	11,11 %.

Aus der Benzollösung schied sich sogleich das m-Azotoluol aus; es krystallisierte aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 54°—55° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1129 g Substanz ergaben 12,9 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 765 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,41 %.

Es ist dies der einzige Fall, dass die Azoverbindung allein aus dem Thionylamin entsteht.

Mit o-Tolylhydroxylamin bildet m-Thionyltoluidin wiederum ein Gemisch sulfaminsaurer Salze und die gemischte Azoverbindung m-Toluol-azo-o-Toluol

$$m\text{-}C_7H_7N=NC_7H_7\,o.$$

Das Gemisch der sulfaminsauren Salze schmilzt bei 219° C.

Schwefelbestimmung:

0,1196 g Substanz ergaben:

0,0922 g $BaSO_4$ = 0,0127 g S = 10,62 % S.

Das m-Toluol-azo-o-Toluol, durch Destillation mit Wasserdampf isoliert, bildet ein tief dunkelrotes Öl von denselben Eigenschaften, wie die schon oben beschriebenen flüssigen Azoverbindungen.

Stickstoffbestimmung:

0,1457 g Substanz ergaben 16,7 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 748 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,14 %.

Diese Azoverbindung ist schon früher mit denselben Eigenschaften von G. Schultz[1] durch Einwirkung einer Lösung von salpetriger Säure in absolutem Alkohol auf o-Toluol-azo-amido-m-toluol

$$o\text{-}C_7H_7N=NC_7H_6NH_2\text{-}m$$

erhalten worden.

Mit m-Tolylhydroxylamin setzt sich Thionyl-m-Toluidin, wie vorauszusehen, zu m-tolylsulfaminsaurem m-Toluidin und m-Azotoluol um.

Das sulfaminsaure Salz schmilzt bei 202° C. mit blauer Farbe.

Schwefelbestimmung:

0,1084 g Substanz ergaben:

0,0847 g $BaSO_4$ = 0,01163 g S.

[1] Ber. 17, 470.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88 %.	10,73 %.

Das aus der Benzollösung erhaltene m-Azotoluol krystallisierte aus Alkohol in orangegelben Nadeln und zeigte den ihm zukommenden Schmelzpunkt 54°—55° C.

3. Das as.-m-Thionylxylidin.

Wie schon in dem theoretischen Teil hervorgehoben, entstehen bei Einwirkung von Thionylaminen auf substituierte Hydroxylamine mit erheblich verschiedenen Radikalen immer gemischte Azoverbindungen. So bildet sich durch Wechselwirkung des as.-m-Thionylxylidins mit Phenylhydroxylamin neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze das Benzol-azo-m-Xylol $C_6H_5N=NC_6H_3(CH_3)_2$ von der Stellung $CH_3:CH_3:N=1:3:4$ in Xylylrest.

Das Gemisch der sulfaminsauren Salze, ein weisses, krystallinisches Pulver, schmilzt bei 222° C. mit blauer Farbe.

Schwefelbestimmung:

0,1774 g Substanz ergaben;

0,1383 g $BaSO_4$ = 0,0190 g S = 10,71 % S.

Das Benzol-azo-m-Xylol, das wiederum durch Destillation mit Wasserdampf in bekannter Weise isoliert wurde, bildet ein dunkelrotes, klares, leichtbewegliches, die Glaswand schwer benetzendes Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Stickstoffbestimmung:

0,1080 g Substanz ergaben 12,2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 771 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,28 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,0927 g Substanz ergaben:

0,2715 g CO_2 = 0,0740 g C und

0,0560 g H_2O = 0,0062 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	79,88 %
H = 6,67 %.	6,71 %.

Um nun noch weiter den Beweis zu erbringen, dass in der vorliegenden Verbindung in der That das Benzolazo-m-Xylol vorliege, wurde diese Verbindung auch in anderer Weise, nach der schönen Methode von Bamberger[1], durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf as.-m-Xylidin dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das genannte Xylidin in Eisessig gelöst und mit einer ebensolchen Lösung der berechneten Menge von Nitrosobenzol versetzt. Das sich bald rot färbende Gemisch wurde eine Zeit lang sich selbst überlassen und dann einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine dickflüssige schwarze Masse, welche bei der Destillation mit Wasserdampf ein rotes Öl lieferte, das sich leicht durch Ausschütteln mit Äther isolieren liess. Dasselbe zeigte genau die Eigenschaften, wie die vermittelst des Thionylamins erhaltene Azoverbindung.

Stickstoffbestimmung:

0,1369 g Substanz ergaben 15,7 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 763 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,42 %.

Durch Wechselwirkung des as.-m-Thionylxylidins mit p-Tolylhydroxylamin entsteht das entsprechende p-Toluolazo-m-Xylol $CH_3C_6H_4N=NC_6H_3(CH_3)_2$ neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze. Letzteres schmilzt bei 242° C. und bildet kleine weisse Krystalle.

Schwefelbestimmung:

9,1690 g Substanz ergaben:

0,1302 g $BaSO_4$ = 0,01788 g S = 10,58 % S.

[1] Ber. 29, 102.

Das p-Toluol-azo-m-Xylol, das durch Destillation mit Wasserdampf isoliert wurde, krystallisiert aus Alkohol in grossen, ziemlich flachen, gelbroten Nadeln.

Sticktoffbestimmung:

0,1002 g Substanz ergaben 10,9 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 749 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,50 %.	12,49 %.

Es wurden Krystalle der Verbindung erhalten, die 8 mm lang und 3 mm breit waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 62° C.

4. Das Thionylpseudocumidin.

Durch Einwirkung von 1 Mol. Thionylpseudocumidin auf 2 Mol. Phenylhydroxylamin in der Benzollösung erhält man neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze eine flüssige Azoverbindung, das

Benzol-azo-pseudocumol

$C_6H_5N=NC_6H_2(CH_3)_3$.

Das Gemisch der sulfaminsauren Salze schmilzt bei 218° C. und bildet kleine weisse Krystalle.

Schwefelbestimmung:

0,1797 g Substanz ergaben:

0,1332 g $BaSO_4$ = 0,01829 g S = 10,18 % S.

Das Benzol-azo-pseudocumol wurde wiederum durch Destillation mit Wasserdampf rein erhalten und bildete, ebenso wie die entsprechende Xylylverbindung, ein rotes, leicht bewegliches Öl, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Sticktoffbestimmung:

0,1622 g Substanz ergaben 17 ccm feuchten Stickstoff bei 12° C. und 763 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,50 %.	12,39 %.

Durch Wechselwirkung von 2 Mol. p-Tolylhydroxylamin und 1 Mol. Thionylpseudocumidin entsteht neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze das p-Toluol-azo-pseudocumol

$$CH_3 C_6 H_4 N = N C_6 H_2 (CH_3)_3.$$

Das Gemisch der sulfaminsauren Salze bildet kleine weisse Krystalle und schmilzt bei 224° C.

Schwefelbestimmung:

0,1894 g Substanz ergaben:

0,1402 g $BaSO_4$ = 0,01925 g S = 10,16 % S.

Das p-Toluol-azo-pseudocumol musste wieder durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden. Es ging als gelbrotes Öl über; in Äther aufgenommen, wurde es nach dem Verdunsten des Äthers fest und krystallisierte aus Alkohol in derben gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 58° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1072 g Substanz ergaben 11,1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 752 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,77 %.	11,91 %.

5. Das Thionyl-α-naphtylamin.

Thionyl-α-naphtylamin setzt sich mit dem Phenylhydroxylamin ganz wie die übrigen Thionylamine um, nur sind die sulfaminsauren Salze dunkelbraun und nicht zu reinigen, so dass sie nicht weiter untersucht wurden.

Die Benzollösung hatte sich in gleicher Weise, wie bei der Einwirkung der früher beschriebenen Thionylamine auf die Hydroxylamine, dunkelrot gefärbt; nach dem Verdunsten derselben hinterblieb gleichfalls eine dunkelrote, dicke Flüssigkeit. Durch Destillation mit Wasserdampf ging, wenn auch bedeutend schwieriger als bei den vorher erhaltenen Azokörpern, ein rotes Öl über, das zum Teil im Kühlrohr schon fest wurde. In der schon oft be-

schriebenen Weise weiter behandelt, krystallisierte diese Azoverbindung in kleinen ziegelroten Krystallen, die bei 70° C. schmolzen. Die Analyse stellte den Körper als

Benzol-azo-α-Naphtalin

$$\alpha C_{10} H_7 N = N C_6 H_5$$

fest.

Stickstoffbetimmnng:

0,1264 g Substanz ergaben 13,7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 748 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,07 %.	12,35 %.

Dieselbe Verbindung ist früher von R. Nietzki und R. Zehnter[1] durch Zusatz von Natriumnitrit zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Benzol-α-naphtylamin in Alkohol erhalten worden. Sie bildet nach diesen Chemikern dunkelrote Krystallblätter vom Schmelzpunkt 63,5° C.

Bei der Einwirkung von Thionyl-α-naphtylamin auf m-Tolylhydroxylamine bildeten sich gleichfalls sulfaminsaure Salze, die aber aus demselben Grunde, wie oben angegeben, nicht näher untersucht werden konnten.

Nach dem Verdunsten der Benzollösung wurde dann aus dem Rückstand, einer dicken, dunkelroten Flüssigkeit, durch Destillation mit Wasserdampf das m-Toluol-azo-α-Naphtalin erhalten, welches aus Alkohol in kleinen, rotgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 43°—44° C. krystallisierte.

Stickstoffbestimmung:

$$\alpha C_{10} H_7 N = N C_7 H_7 \text{ m.}$$

0,1110 g Substanz ergaben 10,9 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 745 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,38 %.	11,27 %.

[1] Ber. 26, 143.

6. Das Thionyl-p-phenylendiamin.

Diese Verbindung wurde nach der Methode von A. Michaelis und Buntrock[1] durch Erhitzen von salzsaurem p-Phenylendiamin mit Thionylchlorid und Benzol erhalten. Hierbei wurde beobachtet, dass sich aus der filtrierten Benzollösung beim Verdunsten zunächst eine rötlich gefärbte Verbindung und dann erst das p-Thionylphenylendiamin in gelben Prismen abschied. Durch wiederholtes Umkrystallisieren dieses zuerst ausgeschiedenen Körpers aus Benzol wurden derbe, dunkelrote Nadeln erhalten, die sich als das

Monothionylphenylendiamin

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ N:SO \end{matrix}$$

ergaben.

Schwefelbestimmung:

I. 0,0900 g Substanz lieferten:
0,1313 g $BaSO_4$ = 0,01803 g S.

II. 0,1148 g Substanz lieferten:
0,1705 g $BaSO_4$ = 0,02342 g S.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 20,78 %.	20,04 %.	20,40 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1159 g Substanz ergaben 18,1 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 746 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,18 %.	17,94 %.

Diese Verbindung schmilzt bei 67° C. und wird von Wasser allmählich, von verdünnten Säuren sofort zersetzt.

Die Einwirkung des Phenylhydroxylamins auf das Thionyl-p-phenylendiamin wird besser in Chloroformlösung, als in Benzollösung vorgenommen, indem man 4 Mol. des ersteren mit 1 Mol. des Thionylamins zusammenbringt.

[1] Ann. d. Chem. 274, 261.

Auch hier trat sofort unter gelinder Erwärmung Trübung, dann Gelb- und schliesslich Rotfärbung der Chloroformlösung ein, und nach einigen Stunden hatte sich das sulfaminsaure Salz am Boden des Gefässes abgesetzt. Das sulfaminsaure Salz wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äther ganz weiss. Beim Erhitzen bei 200° C. färbte es sich dunkel, bei 300° C. ganz schwarz, ohne zu schmelzen. Dasselbe ist wahrscheinlich ein Gemisch von phenylsulfaminsaurem und p-phenylendisulfaminsaurem Anilin

$$C_6H_4 \begin{cases} NH.SO_2OH_1NH_2C_6H_5 \\ NH.SO_2OH_1NH_2C_6H_5. \end{cases}$$

Letzteres Salz verlangt 14,09 % Schwefel, ersteres 12,03 %, während 13,70 % Schwefel gefunden wurden.

Schwefelbestimmung:

0,1310 g Substanz ergaben:

0,1307 g $BaSO_4$ = 0,01795 g S = 1370 % S.

Beim Verdunsten der Chloroformlösung blieb eine blauschwarze Krystallmasse zurück, die, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, kleine, sehr leichte, orangerote Nadeln ergab, welche sich beim Erkalten der heissen Lösung sofort unter lebhaftem Flimmern ausschieden. Da der Verbindung sehr hartnäckig eine geringe Menge eines schwefelhaltigen Körpers anhaftete, wurde dieselbe in kleinen Mengen sehr vorsichtig sublimiert und dann nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Die Analyse führte zu der Formel einer Trisazoverbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:NC_6H_4N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5N:NC_6H_4N. \end{array}$$

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1063 g Substanz ergaben:

0,2869 g CO_2 = 0,0783 g C und

0,0524 g H_2O = 0,0058 g H.

II. 0,1068 g Substanz ergaben:
0,2866 g CO_2 = 0,0782 g C und
0,0502 g H_2O = 0,0056 g H.
III. 0,1079 g Substanz ergaben:
0,2907 g CO_2 = 0,0793 g C und
0,0468 g H_2O = 0,0052 g H.
IV. 0,1059 g Substanz ergaben:
0,2858 g CO_2 = 0,0779 g C und
0,0462 g H_2O = 0,0051 g H.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 73,84 %	73,60 %	31,19 %	73,48 %	73,60 %
H = 4,62 %.	5,47 %.	5,22 %.	4,81 %.	4,84 %.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1138 g Substanz ergaben 20,7 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 760 mm Barometerstand.

II. 0,1062 g Substanz ergaben 18,7 ccm feuchten Stickstoff bei 12° C. und 774 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 21,54 %.	21,13 %.	21,29 %.

Diese Verbindung bildet orangerote Nadeln, die bei 166°—167° C. schmelzen und, vorsichtig erhitzt, unter Bildung eines roten Dampfes sublimieren.

Rasch im offenen Gefäss erhitzt, tritt schwache Verpuffung (oder Verbrennung) unter Feuererscheinung ein.

Gegen p-Tolylhydroxylamin verhält sich das p-Thionylphenylendiamin ganz ähnlich: auch hier wirken 4 Mol. des ersteren auf 1 Mol. des letzteren ein. Das sulfaminsaure Salz, das hierbei entsteht, ist wahrscheinlich ein Gemisch von p-tolylsulfaminsaurem p-Toluidin und p-phenylendisulfaminsaurem p-Toluidin

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NHSO_2OH_1CH_3C_6H_4NH_2 \\ NHSO_2OH_1CH_3C_6H_4NH_2. \end{matrix}$$

Ersteres Salz verlangt 11,43 % S, letzteres 13,28 %, während 13,10 % S gefunden wurden.

Schwefelbestimmung:

0,1234 g Substanz ergaben:

0,1177 g $BaSO_4$ = 0,01616 g S = 13,10 % S.

Dieses Gemisch sulfaminsaurer Salze bildet kleine weisse Krystalle; auf 300° C. erhitzt, färbt es sich ganz schwarz, ohne zu schmelzen. Über freier Flamme im Röhrchen erhitzt, schmilzt es mit blauer Farbe.

Nach dem Verdunsten der dunkelrot gefärbten Chloroformlösung blieb wiederum eine blauschwarze Krystallmasse zurück, die aus siedendem Alkohol in kleinen, sehr leichten orangeroten Nadeln krystallisierte. Auch diese Azoverbindung enthielt, trotz mehrmaligen Umkrystallisierens, noch Spuren eines schwefelhaltigen Körpers, sodass er auf dieselbe Weise, wie oben bei der Phenylverbindung beschrieben, gereinigt werden musste.

Die Analyse ergab, dass hier wiederum eine Trisazoverbindung, die der Phenyl- analoge p-Tolylverbindung vorlag.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1055 g Substanz ergaben:

0,2875 g CO_2 = 0,0783 g C und

0,0533 g H_2O = 0,0059 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,64 %	74,32 %
H = 5,26 %.	5,61 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1038 g Substanz ergaben 17,5 ccm feuchten Stickstoff bei 12° C. und 767 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,09 %.	19,77 %.

Diese Trisazoverbindung

$$CH_3C_6H_4N=NC_6H_4N$$
$$\|$$
$$CH_3C_6H_4N=NC_6H_4N$$

bildet sehr leichte orangefarbene Nadeln, welche bei 201°—202° C. schmelzen. Sie ist ebenso, wie die vorher-

gehende, in kaltem Alkohol und Äther sehr schwer löslich, leichter löslich in kaltem Benzol, leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Auch in siedendem Alkohol und Äther sind die Trisazoverbindungen noch recht schwer löslich.

Durch die beschriebene Reaktion ist eine grosse Zahl — zum Teil neuer — unsymmetrischer Azoverbindungen erhalten worden. Sie seien zum Schluss übersichtlich zusammengestellt:

Benzol-azo-o-toluol $C_6H_5N=\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3$	flüssig.
Benzol-azo-m-toluol $C_6H_5N=\overset{1}{N}C_6H_4\overset{3}{C}H_3$	Schmelzp. 18° C.
Benzol-azo-p-toluol $C_6\overset{1}{H}_5N=\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{C}H_3$	orangefarbene Blättchen. Schmelzp. 70° C.
Benzol-azo-m-xylol $C_6H_5N=\overset{4}{N}C_6H_3(\overset{1:3}{C}H_3)_2$	flüssig.
Benzol-azo-pseudocumol $C_6H_5N=\overset{5}{N}C_6H_2(\overset{1:2:4}{C}H_3)_3$	flüssig.
Benzol-azo-α-naphtalin $C_6H_5N=NC_{10}H_7$	ziegelrote Krystalle. Schmelzp. 70° C.
o-Toluol-azo-p-toluol $\overset{1}{C}H_3C_6H_4\overset{2}{N}=\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{C}H_3$	orangerote Nadeln. Schmelzp. 71° C.
o-Toluol-azo-m-toluol $\overset{1}{C}H_3C_6H_4\overset{2}{N}=\overset{1}{N}C_6H_4\overset{3}{C}H_3$	flüssig.
p-Toluol-azo-m-xylol $\overset{1}{C}H_3C_6H_4\overset{4}{N}=\overset{4}{N}C_6H_3(\overset{1:3}{C}H_3)_2$	gelbrote Nadeln. Schmelzp. 62° C.
p-Toluol-azo-pseudocumol $\overset{1}{C}H_3C_6H_4\overset{4}{N}=\overset{5}{N}C_6H_2(\overset{1:2:4}{C}H_3)_3$	gelbe Nadeln. Schmelzp. 58° C.

m-Toluol-azo-α-naphtalin $CH_3\,C_6\,H_4\,N = N\,C_{10}\,H_7$	rotgelbe Blättchen. Schmelzp. 44° C.
Trisazoverbindungen:	
$C_6\,H_5\,N = NC_6\,H_4\,N$ ‖ $C_6\,H_5\,N = NC_6\,H_4\,N$	orangefarbene Nadeln. Schmelzp. 166°—167° C.
$\overset{1}{C}H_3\,C_6\,H_4\,\overset{4}{N} = NC_6\,H_4\,N$ ‖ $\overset{1}{C}H_3\,C_6\,H_4\,\overset{4}{N} = NC_6\,H_4\,N$	orangefarbene Nadeln. Schmelzp. 202° C.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Maasse zu Teil werden liess, auszusprechen.